

Señor
Director de la Dirección de Nuevas Creaciones
Superintendencia de Industria y Comercio
Ministerio de Comercio, Industria y Turismo
E. S. D.

Re.: Expediente No. **16 072787**
Solicitud de Patente de Invención, para: **“MÉTODO PARA FABRICAR UN MATERIAL QUE INCLUYE UN SUSTRATO QUE TIENE UNA CAPA FUNCIONAL A BASE DE OXIDO DE ESTAÑO E INDIO”**
Solicitantes: **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE**

RESPUESTA A EXAMEN DE FORMA

Yo, **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pie de mi firma, obrando en mi calidad de apoderada de la sociedad solicitante del asunto citado en la referencia, en atención a su oficio No. **4433** notificado el **26 de abril de 2016** y para el cual solicite oportunamente prorroga el **13 de junio de 2016**, atentamente me permito dar respuesta al mismo de la siguiente manera:

1. Descripción

El examinador indica que la unidad de presión empleada a lo largo del capítulo descriptivo es μbar . No obstante, de acuerdo con el Decreto 3460 de 1984, el Sistema Internacional de Unidades (SI) es el que se debe emplear

En vista de lo anterior, en esta oportunidad, se presenta una nueva descripción en donde las unidades de presión se expresan en Pascales (Pa).

2. Modificación al pliego reivindicatorio

De acuerdo con lo establecido en el Artículo 34 de la Decisión 486 y en vista de las observaciones realizadas por el examinador, se presenta en esta oportunidad un nuevo pliego reivindicatorio conformado por 16 reivindicaciones, en donde se han realizado las siguientes modificaciones:

- Se modificó la reivindicación 1, de tal manera que esta hace alusión a un proceso para la fabricación de un material, el cual cuenta con dos pasos y sus respectivas condiciones para llevarlo a cabo.
- La nueva reivindicación 11 reclama un producto como tal, haciéndola independiente de las reivindicaciones de proceso.

- Las unidades de presión contenidas en el pliego reivindicatorio, ahora se expresan en Pascales (Pa).

3. Claridad y concisión de la solicitud

Tal como se indica arriba, el pliego reivindicatorio ha sido modificado para que resulte más claro y conciso. No obstante, se solicita atentamente tener en cuenta los siguientes aspectos:

- El examinador ha objetado la expresión “un material”. En este sentido se resalta que en la reivindicación el material se encuentra caracterizado en términos de sus características estructurales.

Específicamente, se indica que es un material que “comprende un sustrato de vidrio o cerámica vitrificada”.

- De igual manera, el examinador ha objetado la expresión “una capa funcional”. La presente solicitud indica que “una pila de capas finas que comprenden una capa funcional a base de óxido de indio y estaño”. Así mismo, en relación a la expresión “pila de capas”, es de entenderse que la palabra “pilas” *hace referencia a una “conjunto de cosas dispuestas unas sobre otras a modo de pilar o columna”*.

- El examinador ha expresado que la expresión “capa barrera al oxígeno” no es clara.

De conformidad con el soporte encontrado en la solicitud, *“la capa barrera al oxígeno se basa en un material seleccionado de nitruros u oxinitruros, en particular nitruros u oxinitruros de silicio o aluminio, o de óxidos de titanio, zirconio o zinc, u óxidos mezclados de estaño y zinc”*.

En vista de lo anterior, una persona medianamente versada en la materia, con el apoyo de la descripción y las reivindicaciones entendería claramente a qué se hace referencia al mencionar “capa barrera de oxígeno”.

- En cuanto a la expresión “vidrio”, por favor referirse a la descripción, en donde se indica que el *“vidrio es de sílice sodocálcico, borosilicato, aluminosilicato o alumino-borosilicato”*.
- Finalmente, en cuanto a la expresión capa de neutralización, la descripción indica que “una capa de neutralización esta hecha de un oxinitruro de silicio o una pila de SiNx/SiOx”, preferentemente.

Teniendo en cuenta lo anterior, es posible determinar que el pliego reivindicatorio es claro y conciso, cumpliendo así con los requerimientos del Artículo 30 de la Decisión 486.

4. Conclusión

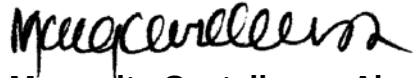
Teniendo en cuenta las modificaciones introducidas en esta oportunidad, es posible establecer que las reivindicaciones cumplen con los requerimientos de la Decisión 486.

En consecuencia, se solicita atentamente continuar su trámite y ordenar su publicación.

5. Anexos

- Nuevo pliego reivindicatorio conformado por dieciseis (16) reivindicaciones.
- Nueva descripción

Señor Director,



Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. **39.779.654** de Bogotá
T.P.A. No. **70.819** del C.S.J.
Calle 94A No. 7A-09 - Bogotá, D.C.
Teléfono: 7560770

Bogotá, D.C.
MCA/lt
P4331

**REIVINDICACIONES MODIFICADAS CON LA RESPUESTA AL EXAMEN DE
FORMA OFICIO 4433 – EXPEDIENTE 16 072787**

1. Un proceso para la fabricación de un material caracterizado porque comprende un sustrato de vidrio o cerámica vitrificada proporcionado, sobre al menos una de sus superficies, con una pila de capas que comprenden una capa funcional basada en óxido de indio y una capa barrera al oxígeno basada en un material seleccionado de entre nitruros y oxinitruros, nitruros y oxinitruros de silicio y aluminio, y a partir de óxidos de titanio, zirconio y zinc, y óxidos mezclados de estaño y zinc, en donde el proceso comprende las etapas de:

a. depositar dicha capa funcional con un espesor físico de a lo máximo 300 nm mediante erosión catódica por magnetrón.

b. depositar encima dicha capa barrera al oxígeno con un espesor físico de a lo máximo 50 nm mediante erosión catódica por magnetrón bajo una presión de a lo máximo 0,25 Pa.

2. El proceso de conformidad con la reivindicación anterior, caracterizado porque el sustrato de vidrio está hecho de vidrio de sílice sodocálcico, borosilicato, aluminosilicato o aluminoborosilicato.

3. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende el paso de templar el material por calor.

4. El proceso de conformidad con la reivindicación anterior, caracterizado porque la capa barrera al oxígeno se basa en nitruro de silicio.

5. El proceso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa barrera al oxígeno tiene un espesor físico de entre 3 nm a 40 nm.

6. El proceso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende la etapa de depositar una capa basada en óxido de titanio, el espesor físico de la misma es de a lo máximo 30 nm sobre la capa barrera al oxígeno.

7. El proceso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el grado de oxidación de la capa funcional es tal que la proporción de la absorción de luz de la pila al espesor físico de la capa funcional, expresado en μm , está dentro de una variación que se extiende de 0,20 hasta 0,60.

8. El proceso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque otra capa funcional y luego otra capa barrera al oxígeno se depositan, mediante erosión catódica por magnetrón, sobre cada una de las otras superficies del sustrato,

la deposición de esta otra capa barrera al oxígeno se llevará a cabo bajo una presión de al máximo 0,25 Pa.

9. El proceso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la pila comprende, entre el sustrato y la capa funcional, una capa de neutralización o una pila de capas de neutralización basada en óxido de silicio mezclado con estaño, oxicarbonuro u oxinitruro de silicio, óxido de aluminio, o de óxido mezclado con silicio y titanio, de un espesor físico de a lo máximo 100 nm.

10. El proceso de conformidad con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión para la deposición de la capa barrera al oxígeno es al máximo 0,24 Pa.

11. Un material que comprende un sustrato de vidrio o cerámica vitrificada provisto, sobre una de sus superficies, con una pila de capas que comprende una capa funcional y una capa barrera al oxígeno, en donde:

- la capa funcional se basa basada en óxido de indio y tiene un espesor físico de a lo máximo 300 nm;
- la capa barrera al oxígeno se basa en un material seleccionado de entre nitruros y oxinitruros, nitruros y oxinitruros de silicio y aluminio, y a partir de óxidos de titanio, zirconio y zinc, y óxidos mezclados de estaño y zinc, y tiene un espesor físico de a lo máximo 50 nm;
- La proporción de la absorción de luz de la pila al espesor físico de la capa funcional, expresada en μm , está dentro de una variación que se extiende desde 0,20 hasta 0,60.

12. El material de la reivindicación 11, en donde dicho material es templado por el calor.

13. El material de acuerdo con la reivindicación 11, en el que hay una capa a base de óxido de titanio, el espesor físico en un rango de a lo máximo 30 nm, depositada sobre la capa de barrera de oxígeno.

14. El material según se reivindica 11 a 13, de manera que la pila comprende, entre el sustrato y la capa funcional, una capa de neutralización o una pila de neutralización de capas a base de óxido de silicio mezclado con estaño, de oxicarbonuro u oxinitruro de silicio, de óxido de aluminio, o de óxido mezclado con silicio y titanio, el espesor físico en un rango de a lo máximo 100 nm.

15. Una puerta de horno doméstico que comprende al menos un material de conformidad con la reivindicación anterior.

16. La puerta de horno doméstico de conformidad con la reivindicación anterior, caracterizada porque comprende tres o cuatro hojas de vidrio, la segunda y/o la tercera hoja de vidrio, iniciando a partir de la hoja de vidrio interna destinada para ser la hoja de vidrio más cercana a la cámara del horno, que será un material de conformidad con la reivindicación 15.

DESCRIPCIÓN MODIFICADAS CON LA RESPUESTA AL EXAMEN DE FORMA OFICIO 4433 –
EXPEDIENTE 16 072787

5 **MÉTODO PARA FABRICAR UN MATERIAL QUE INCLUYE UN SUSTRATO QUE TIENE**
UNA CAPA FUNCIONAL A BASE DE ÓXIDO DE ESTAÑO E INDIO

CAMPO DE LA INVENCION

La invención se relaciona con el campo de materiales que comprenden un
10 sustrato de vidrio o cerámica vitrificada, proporcionado, sobre al menos una de sus superficies,
con una pila de capas finas que comprenden al menos una capa funcional a base de óxido de
indio y estaño.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Estas capas funcionales, debido a su baja emisibilidad, exhiben la ventaja de
15 reducir los intercambios térmicos a través del material que está recubierto con las mismas. Este
efecto puede ser útil en el campo de los vidriados para reducir el consumo de energía
relacionado con el calentamiento de los edificios: esto es debido a que, al reflejar la radiación
infrarroja, la capa funcional limita las pérdidas de energía.

Esta ventaja también se puede aprovechar en aplicaciones a mayores
20 temperaturas, por ejemplo en puertas de horno doméstico, puertas resistentes al fuego o
vidriados, piezas para chimenea y lo semejante. En estas aplicaciones, estas capas funcionales
hacen posible mejorar la seguridad de los usuarios al reducir la temperatura externa de la
puerta, vidriados o pieza. Los estándares estipulan, por ejemplo en el caso de las puertas de
horno doméstico, temperaturas máximas de 70°C en la parte externa de la puerta. La presencia
25 de esta capa también hace posible reducir el consumo de energía del horno doméstico.

Las propiedades de baja emisibilidad del óxido de indio y estaño (también
conocido como ITO) se correlacionan con sus propiedades de conducción de electrones que
dependen en gran medida del grado de oxidación del ITO. Una oxidación excesivamente alta
del ITO da por resultado en una disminución en su conductibilidad y de esta forma en un gran
30 aumento en su emisibilidad.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

Los tratamientos con calor a altas temperaturas utilizados en la fabricación de
materiales tienen el efecto de oxidar el ITO. Estos tratamientos con calor, típicamente los
35 tratamientos de templando plegado, emplean temperaturas en el orden de 600°C y más. Para
evitar esto, las capas que actúan como barrera a la oxidación se depositan normalmente por
encima de las capas funcionales y esta solución ha probado ser satisfactoria en el caso de los
vidriados para la industria de la construcción o la industria de vehículos motorizados.

Sin embargo, se ha mostrado que estas capas de barrera contra el oxígeno son
40 insuficientes en el caso donde el material, debido a su uso, se tiene que producir a una

temperatura relativamente alta durante períodos prolongados, en particular en el caso de las puertas para horno doméstico o piezas para chimenea. Esto es debido a que, después de aproximadamente cien horas de uso a temperaturas mayores de 250°C, las pilas conocidas pierden sus propiedades de baja emisibilidad, a pesar de la presencia de las capas barrera.

5 Este fenómeno de envejecimiento evita cualquier uso de las pilas a base de ITO en aplicaciones que emplean altas temperaturas durante períodos prolongados.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1, muestra los resultados obtenidos del tiempo de prueba y resistividad
10 de la capa funcional.

La figura 2, muestra los resultados obtenidos de la proporción de LA/t entre la absorción de la luz de la pila y el espesor de la capa funcional.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

15 El objetivo de la invención es superar estas desventajas al proporcionar un material que no exhiba este fenómeno de envejecimiento, es decir un material capaz de conservar a través del tiempo, sus propiedades de baja emisibilidad bajo condiciones de alta temperatura.

Para este fin, un tema principal de la invención es un proceso para la fabricación
20 de un material que comprende un sustrato de vidrio o cerámica vitrificada, proporcionada, sobre al menos una de sus superficies, con una pila de capas finas que comprenden una capa funcional a base de óxido de indio y estaño, en la cual la capa funcional y luego, bajo una presión de al máximo 0,25 Pa (2.5 μbar), una capa barrera al oxígeno se depositan sucesivamente mediante erosión catódica por magnetrón sobre al menos una superficie del
25 sustrato.

Otro tema principal de la invención es un material capaz de ser obtenido de acuerdo con el proceso de la invención.

Otro tema de la invención es una puerta para horno doméstico, en particular una puerta para horno de pirólisis, o una pieza para chimenea, o una puerta resistente al fuego o
30 vidriados, que comprende al menos un material de acuerdo con la invención.

Por último, un tema de la invención es un proceso para la fabricación de una puerta para horno doméstico, en particular una puerta para horno de pirólisis, o de una pieza para chimenea, o de una puerta resistente al fuego o vidriados, que comprende una etapa que emplea el proceso descrito anteriormente.

35 Esto es debido a que los inventores han sido capaces de demostrar que, durante la deposición mediante la erosión catódica por magnetrón de la capa barrera al oxígeno, la aplicación de presión particularmente baja en la cámara de deposición hace posible obtener pilas para las cuales la emisibilidad permanece particularmente estable a alta temperatura y durante un período de tiempo prolongado.

40 La pila de capas finas depositada sobre el sustrato comprende una capa

funcional a base de óxido de indio y estaño y una capa barrera al oxígeno. En el escenario más simple, la pila comprende sólo una sola capa funcional única. La pila también puede comprender otras capas funcionales y/u otras capas de barrera al oxígeno. En el último caso, es suficiente que se deposite una de las capas de barrera al oxígeno a baja presión. La pila también puede comprender otras capas, como se explicará con mayor detalle en la continuación del texto. Debe quedar claro aquí y ahora que la capa barrera al oxígeno puede o no estar en contacto con la capa funcional y que la capa funcional puede o no estar en contacto con el sustrato.

El sustrato vitrificado de preferencia está hecho de vidrio de sílice sodocálcico, borocálcico, aluminosilicato o aluminio-borosilicato.

La composición química del vidrio de sílice sodocálcico típicamente comprende (como porcentajes en peso) de 60 hasta 80% de SiO₂, de 3 hasta 15% de CaO y de 7 hasta 18% de Na₂O.

El vidrio de sílice sodocálcico, también puede ser un vidrio que exhiba una resistencia térmica mejorada, como se describe en la solicitud WO 98/00508.

La composición química del vidrio de borosilicato de preferencia comprende (o está compuesto esencialmente de) los siguientes constituyentes, variando dentro de los límites de peso definidos más adelante:

SiO ₂	70–85%, en particular 75–85%,
B ₂ O ₃	8–16%, en particular 10–15%,
Al ₂ O ₃	0–5%, en particular 0–3%,
K ₂ O	0–2%, en particular 0–1%,
Na ₂ O	1–8%, en particular 2–6%.

De preferencia, la composición adicionalmente puede comprender al menos uno de los siguientes óxidos: MgO, CaO, SrO, BaO o ZnO, en un contenido total en peso que varía de 0 hasta 10%.

La composición química del vidrio de aluminio-borosilicato de preferencia comprende sílice SiO₂ en un contenido en peso que varía de 45 hasta 68%, alúmina Al₂O₃ en un contenido en peso que varía de 8 hasta 20%, óxido de boro B₂O₃ en un contenido en peso que varía de 4 hasta 18% y óxidos alcalinotérreos seleccionados de MgO, CaO, SrO y BaO en un contenido total que varía de 5 hasta 30%, el contenido total en peso de los óxidos de metal alcalino no excede del 10%, en particular del 1%, de hecho efectivamente el 0.5%. La composición química del vidrio de aluminio-borosilicato de preferencia comprende (o esencialmente está compuesto de) los siguientes constituyentes, variando dentro de los límites de peso definidos enseguida:

SiO ₂	45–68%, en particular 55–65%,
Al ₂ O ₃	8–20%, en particular 14–18%,
B ₂ O ₃	4–18%, en particular 5–10%,
RO	5–30%, en particular 5–17%,
R ₂ O	a lo máximo 10%, en particular 1%.

Como es habitual en la técnica, la expresión “RO” denota los óxidos alcalinotérreos MgO, CaO, SrO y BaO, mientras que la expresión “R₂O” denota los óxidos de metal alcalino.

El sustrato de cerámica vitrificada de preferencia está hecho de una cerámica vitrificada del tipo de aluminosilicato de litio que comprende cristales de estructura de β-cuarzo y una fase vítrea. Estas cerámicas vitrificadas exhiben coeficientes de expansión térmica lineal de aproximadamente cero, con el resultado de que son extremadamente resistentes a choques térmicos.

La composición química de esta cerámica vitrificada de preferencia comprende (o está compuesta esencialmente de) los siguientes constituyentes, variando dentro de los límites de peso definidos enseguida:

	SiO ₂	49-75%
	Al ₂ O ₃	15-30%
	Li ₂ O	1-8%
15	K ₂ O	0-5%
	Na ₂ O	0-5%
	ZnO	0-5%
	MgO	0-5%
	CaO	0-5
20	BaO	0-5%
	SrO	0-5%
	TiO ₂	0-6%
	ZrO ₂	0-5%
	P ₂ O ₅	0-10%
25	B ₂ O ₃	0–5%.

El sustrato de vidrio o cerámica vitrificada de preferencia es transparente e incoloro (entonces es un vidrio claro o extra-claro). Un vidrio claro típicamente comprende un contenido en peso de óxido de hierro en el orden de 0.05 hasta 0.2%, mientras que un vidrio extra-claro en general comprende aproximadamente de 0.005 hasta 0.03% de óxido de hierro.

El vidrio puede ser de color, por ejemplo azul, verde, gris o bronce, aunque no se prefiere esta modalidad. El espesor del sustrato en general queda dentro de la variación que se extiende de 0.5 mm hasta 19 mm, de preferencia de 0.7 hasta 9 mm, en particular de 2 hasta 8 mm, de hecho incluso de 4 hasta 6 mm.

El sustrato vitrificado de preferencia es del tipo vidrio flotado, es decir capaz de haberse obtenido mediante un proceso que consiste en vaciar el vidrio fundido sobre un lote de estaño fundido (baño flotado). En este caso, la pila igualmente se puede depositar sobre la superficie de “estaño” al igual que sobre la superficie de “atmósfera” del sustrato. La superficie de “atmósfera” y la superficie de “estaño” se debe entender que significan las superficies del sustrato que hayan estado respectivamente en contacto con la atmósfera prevaleciente en el baño flotado y en contacto con el estaño fundido. La superficie de estaño comprende una

pequeña cantidad superficial de estaño que se ha difundido en la estructura del vidrio.

Cuando el sustrato está hecho de vidrio, el material de acuerdo con la invención de preferencia se temple por calor para impartirle propiedades mejoradas de resistencia termo-mecánica. Como se describirá posteriormente, el templado por calor también es útil para
5 mejorar las propiedades del emisibilidad de la capa de ITO.

La capa funcional (o, si es adecuado, cada una de las mismas) basada en óxido de indio y estaño de preferencia está compuesto esencialmente, de hecho incluso consiste, de este óxido.

El porcentaje atómico del Sn de preferencia queda dentro de una variación que
10 se extiende de 5 hasta 70%, en particular de 6 hasta 60% y ventajosamente de 8 hasta 12%.

En comparación con otras capas de baja emisibilidad, tales como el óxido de estaño dopado con flúor, el ITO se evalúa por su alta conductibilidad eléctrica, permitiendo el uso de bajos espesores para obtener un buen nivel de emisibilidad. Los materiales obtenidos de esta forma exhiben una alta transmisión de luz, lo cual es notable en las aplicaciones
15 destinadas. Además, el ITO se puede depositar fácilmente mediante erosión catódica por magnetrón, con un buen rendimiento y una buena velocidad de deposición.

El espesor físico de la capa funcional se debe ajustar como una función de la emisibilidad deseada. Este espesor físico de preferencia queda dentro de una variación que se extiende de 50 hasta 300 nm, en particular de 70 hasta 200 nm, de hecho incluso de 80 hasta
20 150 nm. La emisibilidad se correlaciona estrechamente con la resistencia de la hoja, que es más fácil de medir. La resistencia de la hoja de la capa funcional de preferencia queda dentro de una variación que se extiende de 10 hasta 30 Ω .

El grado de oxidación de la capa funcional de preferencia es tal que la proporción "LA/t" de la absorción de luz de la pila al espesor físico de la capa funcional
25 (expresado en μm) queda dentro de una variación que se extiende de 0.20 hasta 0.60, en particular de 0.25 hasta 0.50. Por ejemplo, para una absorción de luz del 3% para un espesor físico de 100 nm (= 0.1 μm), esta proporción tiene el valor $0.03/0.1 = 0.3$. La absorción de luz de la pila se calcula al restar la absorción de luz en el sustrato de la absorción total de luz. Por su parte, el último se calcula al restar, al valor de 1, la transmisión de luz y la reflexión de luz
30 dentro del significado del estándar ISO 9050:2003.

La absorción de luz de preferencia se mide después del templado por calor.

El grado de oxidación de la capa funcional se puede optimizar al ajustar, si es adecuado, la velocidad de flujo de oxígeno durante la deposición de la capa, al ajustar los parámetros del templado por calor (una alta temperatura o al estimular por mayor tiempo la
35 oxidación de la capa) o también al modificar la naturaleza y el espesor de las capas ubicadas por debajo o por encima de la capa funcional.

La absorción de luz se correlaciona con el grado de oxidación de la capa funcional: entre menor sea a la absorción de luz de la capa, mayor será la oxidación de la capa. Cuando el grado de oxidación de la capa funcional aumenta, la resistividad comienza a
40 disminuir hasta que se alcanza un mínimo y luego aumenta posteriormente de una forma muy

brusca. La elección mencionada anteriormente de absorción de luz (y de esta forma del grado de oxidación) hace posible evitar cualquier aumento rápido en la resistividad ya que una posible oxidación de la capa funcional (caso de envejecimiento excepcional) se podría reflejar únicamente por una disminución adicional en la resistividad y de esta forma en la emisibilidad.

5 Por otro lado, para las proporciones de LA/t menores de $0.2 \mu\text{m}^{-1}$, una oxidación incluso ligera puede dar por resultado en un aumento significativo en la resistividad.

La capa barrera al oxígeno de preferencia se basa en (o está compuesto esencialmente de) un material seleccionado de nitruros u oxinitruros, en particular nitruros u oxinitruros de silicio o aluminio, o a partir de óxidos de titanio, zirconio o zinc, u óxidos
10 mezclados de estaño y zinc.

Los materiales posibles son en particular nitruro de silicio, nitruro de aluminio, oxinitruro de silicio, oxinitruro de aluminio, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de zinc, óxido de zinc y estaño o cualquiera de sus mezclas.

De preferencia particular, la capa barrera al oxígeno se basa en nitruro de silicio,
15 en particular está compuesta esencialmente de nitruro de silicio. Esto es debido a que el nitruro de silicio constituye una barrera muy efectiva al oxígeno y se puede depositar rápidamente mediante erosión catódica por magnetrón. El nombre "nitruro de silicio" no es perjudicial para la presencia de otros átomos distintos al silicio y nitrógeno, o con la estequiometría verdadera de la capa. Esto es debido a que el nitruro de silicio de preferencia comprende una pequeña
20 cantidad de uno o más átomos, típicamente aluminio o boro, agregados como dopantes a los blancos de silicio utilizados con el objetivo de aumentar su conductividad de electrones y de esta forma facilitar la deposición mediante erosión catódica por magnetrón. El nitruro de silicio puede ser estequiométrico en nitrógeno, sub-estequiométrico en nitrógeno y también súper-estequiométrico en nitrógeno.

25 Para desempeñar totalmente su función de barrera al oxígeno, la capa barrera al oxígeno (en particular cuando se basa o está compuesto esencialmente de nitruro de silicio) de preferencia tiene un espesor físico de al menos 3 nm, en particular 4 nm o 5 nm. Su espesor físico es ventajosamente a un máximo de 50 nm, en particular 40 ó 30 nm.

De preferencia, la totalidad de la pila se deposita mediante erosión catódica por
30 magnetrón.

La pila depositada en una superficie puede comprender diversas capas funcionales y/o diversas capas barrera al oxígeno. Por razones de simplicidad, sin embargo, se prefiere que comprenda sólo una capa funcional. Asimismo, la pila puede comprender sólo la capa barrera al oxígeno, en particular basada o esencialmente compuesta de nitruro de silicio.

35 Sin embargo, el material puede ser tal que el sustrato esté recubierto en ambas de superficies con una pila de la misma naturaleza. El proceso entonces es tal que se depositan una capa funcional y una capa barrera al oxígeno, mediante erosión catódica por magnetrón, en cada superficie del sustrato, la deposición de cada capa barrera al oxígeno se a llevará a cabo bajo una presión a un máximo de 0,25 Pa (2.5 μbar).

40 La pila de capas delgadas puede estar compuesta de la capa funcional y de la

capa barrera.

Sin embargo, de preferencia, la pila de capas delgadas comprende al menos una capa delgada distinta a la capa funcional y la capa barrera.

En todos los casos, la capa barrera de preferencia está en contacto directo con la capa funcional. La capa funcional se puede depositar en contacto directo con el sustrato. Alternativamente, la pila puede comprender al menos una capa entre el sustrato y la capa funcional.

La pila en particular puede comprender, entre el sustrato y la capa funcional, al menos una capa de neutralización o una pila de capas de neutralización. En el caso de una sola capa, su índice de refracción de preferencia estará entre el índice de refracción del sustrato y el índice de refracción de la capa funcional. Estas capas o pilas de capas hacen posible influir en la apariencia en la reflexión del material, en particular su color en la reflexión. En general se prefieren los colores azulados, caracterizados por coordenadas colorimétricas b^* negativos. Como ejemplos no limitantes, es posible utilizar una capa de óxido de silicio mezclado con estaño (SiSnO_x), de oxcarburo u oxinitruro de silicio, de óxido de aluminio, o de óxido mezclado con silicio y titanio. También se puede utilizar una pila de capas que comprenden dos capas que tienen respectivamente un alto índice y un bajo índice, por ejemplo una pila de $\text{TiO}_x/\text{SiO}_x$, $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$ o ITO/SiO_x , la capa que tiene un alto índice será la capa más cercana al sustrato. El espesor físico de esta o estas capas de preferencia está dentro de la variación que se extiende de 2 hasta 100 nm, en particular de 5 hasta 50 nm. Las capas o pilas de neutralización preferidas son una capa de neutralización hecha de un oxinitruro de silicio o una pila de $\text{SiN}_x/\text{SiO}_x$.

La capa o pila de neutralización de preferencia está en contacto directo con la capa funcional. Ubicado entre la última y el sustrato, también se puede utilizar para bloquear la posible migración de iones, tales como iones de metal alcalino.

Es posible colocar una capa de adhesión entre el sustrato y la capa o pila de neutralización. Esta capa, que exhibe ventajosamente un índice de refracción similar al del sustrato vitrificado, hace posible mejorar el comportamiento del templado al estimular la unión de la capa de la neutralización. La capa de adhesión de preferencia está hecha de sílice. Su espesor físico de preferencia está dentro de una variación que se extiende de 20 hasta 200 nm, en particular de 30 hasta 150 nm.

La capa barrera al oxígeno puede ser la capa final de la pila y de esta forma está en contacto con la atmósfera.

De acuerdo con otra modalidad, la pila puede comprender al menos una capa por encima de la capa barrera al oxígeno.

En particular puede ser una capa basada en óxido de silicio, ventajosamente una capa de sílice para reducir la reflexión de luz de la pila. Se debe entender que el sílice puede estar dopado o puede no ser estequiométrico. A manera de ejemplo, el sílice puede estar dopado con átomos de aluminio o boro, con el objetivo de facilitar su deposición mediante los procesos de erosión catódica.

El espesor físico de la capa basada en óxido de silicio de preferencia está dentro de la variación que se extiende de 20 hasta 100 nm, en particular de 30 hasta 90 nm, de hecho incluso de 40 hasta 80 nm.

También es posible depositar, por encima de la capa barrera al oxígeno, si es adecuado por encima de la capa basada en óxido de silicio, una capa basada en óxido de titanio, el espesor físico de la misma es ventajosamente a un máximo de 30 nm, en particular 20 nm, de hecho incluso 10 nm o incluso 8 nm. La presencia de esta capa hace posible reducir la sensibilidad al rayado de la pila.

Esta capa ventajosamente es fotocatalítica. Las capas fotocatalíticas muy finas, aunque menos activas hablando fotocatalíticamente, exhiben, sin embargo, buenas propiedades de auto-limpieza, repelencia a la suciedad y anti-empañamiento. Esto es debido a que, incluso para capas muy finas, el óxido de titanio fotocatalítico exhibe la característica distintiva, cuando se irradia por luz solar, de tornarse extremadamente hidrofílico, con ángulos de contacto con el agua menores de 5° e incluso 1°, lo cual permite que el agua fluya hacia abajo más fácilmente, eliminando la suciedad depositada en la superficie de la capa. Además, las capas más espesas exhiben una mayor reflexión de la luz.

La capa basada en óxido de titanio, en particular óxido de titanio fotocatalítico, de preferencia es una capa hecha de óxido de titanio, en particular para la cual el índice de refracción está dentro de una variación que se extiende de 2.0 hasta 2.5. El óxido de titanio de preferencia se cristaliza al menos parcialmente en la forma de anatasa, que es la fase más activa desde el punto de vista de la fotocatálisis. Las mezclas de fase de anatasa y rutilo también han probado ser muy activas. El dióxido de titanio opcionalmente se puede dopar con un ion metálico, por ejemplo un ion de un metal de transición, o con átomos de nitrógeno, carbono, flúor o lo semejante. El dióxido de titanio también puede ser sub-estequiométrico o súper-estequiométrico.

En esta modalidad, la superficie completa de la capa fotocatalítica, en particular basada en óxido de titanio, de preferencia está en contacto con el exterior, para que sea capaz de aplicar completamente con una función de auto-limpieza. Sin embargo, puede ser ventajoso recubrir la capa fotocatalítica, en particular hecha de dióxido de titanio, con una capa hidrofílica fina, en particular basada en sílice, para mejorar la persistencia de la hidrofiliidad a través del tiempo.

Las diversas modalidades preferidas descritas anteriormente, por supuesto, se pueden combinar entre sí, incluso si no se describen exclusivamente todas las combinaciones posibles en el presente texto para no ampliarlo innecesariamente. La pila de capas finas puede estar compuesta, iniciando sucesivamente a partir del sustrato, de una capa funcional y de una capa barrera al oxígeno. También puede estar compuesta, iniciando sucesivamente a partir del sustrato, de una capa funcional, de una capa barrera al oxígeno y de una capa fotocatalítica. También puede estar compuesta, iniciando sucesivamente a partir del sustrato, de una pila de neutralización compuesta de una capa de índice alto y luego de una capa de índice bajo, de una capa funcional, de una capa barrera al oxígeno y de una capa fotocatalítica. También

puede estar compuesta, iniciando sucesivamente a partir del sustrato, de una pila de neutralización compuesta de una capa de índice alto y luego de una capa del índice bajo, de una capa funcional, de una capa barrera al oxígeno, o de una capa basada en óxido de silicio y de una capa fotocatalítica.

5 Más adelante se proporcionan unos cuantos ejemplos de pilas particularmente preferidas:

1. Vidrio/(SiO_x)/SiO_xN_y/ITO/SiN_x/SiO_x/(TiO_x)
2. Vidrio/(SiO_x)/SiN_x/SiO_x/ITO/SiN_x/SiO_x/(TiO_x)
3. Vidrio/SiN_x/SiO_x/ITO/SiN_x/(TiO_x)

10 En estas pilas, el espesor físico de la capa de TiO_x (opcional) ventajosamente está a un máximo de 15 nm, de hecho incluso de 10 nm.

Las pilas 1 a 3 se obtienen mediante erosión catódica por magnetrón. Los ejemplos 1 y 2 comprenden, sobre el vidrio, una capa de adhesión opcional hecha de sílice, luego una capa de neutralización hecha de oxinitruro de silicio o una pila de neutralización compuesta de una capa de nitrato de silicio rematada por una capa de óxido de silicio, la capa funcional basada en ITO, la capa barrera hecha de nitrato de silicio, una capa hecha de óxido de silicio y, por último, la capa fotocatalítica hecha de óxido de titanio (opcional). El Ejemplo 3 corresponde al Ejemplo 2 aunque sin la capa de adhesión hecha de sílice y sin la capa basada en óxido de silicio depositada sobre la capa barrera. Las fórmulas proporcionadas no son perjudiciales para la estequiometría verdadera de las capas, o para un dopaje opcional. En particular, el nitrato de silicio y/o el óxido de silicio en general están dopados, por ejemplo con aluminio, como se indicó anteriormente. Los óxidos y nitratos pueden no ser estequiométricos (estos pueden, sin embargo, ser), por lo tanto se utilizan en las fórmulas del índice "x" el cual, por supuesto, no necesariamente es igual para todas las capas.

25 La capa funcional y la capa barrera al oxígeno, y de preferencia todas las capas de la pila, se deposita mediante erosión catódica por magnetrón.

En este proceso, se crea un plasma bajo un alto vacío en la vecindad de un blanco (o cátodo) que comprende los elementos químicos que se depositarán. Las entidades activas del plasma, o bombardear el blanco, desprender los elementos, que se depositan sobre el sustrato con la formación de la capa fina deseada. Se dice que este proceso será "reactivo" cuando la capa está compuesta de un material que resulta de una reacción química entre los elementos desgarrados del blanco y el gas presente en el plasma. La ventaja principal de este proceso radica en la posibilidad de depositar, sobre una y la misma línea, una pila bastante compleja de capas al hacer pasar sucesivamente el sustrato hacia delante bajo diferentes blancos, haciendo esto en general en uno y el mismo dispositivo. El dispositivo comprende diversas cámaras de vacío, comprendiendo cada una un blanco determinado. Dependiendo del espesor de la capa y la velocidad de deposición, algunas veces será necesario utilizar diversas cámaras sucesivas para depositar una y la misma capa.

La erosión catódica de preferencia es del tipo AC (corriente alterna), DC (corriente directa) o también DC pulsada, de acuerdo con el tipo de generador empleado para

polarizar el cátodo.

La deposición de preferencia se lleva a cabo sobre un sustrato sin calefacción.

La deposición de la capa barrera al oxígeno, cuando la última se basa en un nitrato metálico, de preferencia se lleva a cabo utilizando un blanco del metal en cuestión, en una atmósfera compuesta de gas plasmagénico (en general argón) y nitrógeno.

De esta forma, para la deposición de una capa barrera al oxígeno basada o esencialmente compuesta de nitrato de silicio, el uso de preferencia se hará de un blanco de silicio, en general dopado con aluminio o boro para aumentar su conductibilidad de electrones, en una atmósfera compuesta de argón y nitrógeno.

La presión para la deposición de la capa barrera al oxígeno (en particular basada o esencialmente compuesta de nitrato de silicio) ventajosamente es a un máximo 0,24Pa (2.4 μ bar), en particular 0,23Pa (2.3 μ bar), de hecho incluso 0,22Pa (2.2 μ bar) e incluso 0,21Pa (2.1 μ bar) o 0,20Pa (2.0 μ bar). Se debe entender la "presión por deposición" como la presión prevaleciente en la cámara donde se lleva a cabo la deposición de esta capa. Presiones excesivamente bajas que son difíciles de alcanzar en una máquina de deposición industrial, sin embargo, no proporcionan una ventaja adicional en los términos de resistencia al envejecimiento. De esta forma, la presión para deposición durante la deposición de la capa barrera al oxígeno de preferencia es al menos 0,10Pa (1.0 μ bar), en particular 0,15Pa (1.5 μ bar).

Los blancos pueden ser planos o, de preferencia, tubulares (en la forma de tubos giratorios).

Durante la deposición de la capa barrera al oxígeno, la potencia de deposición de preferencia está dentro de una variación que se extiende de 0.5 hasta 4 kW/metro lineal del blanco. Para dos cátodos tubulares con una longitud de 3.8 m, la potencia total de esta forma varía de 5 hasta 30 kW.

La velocidad de progresión hacia delante del sustrato bajo los diferentes blancos típicamente está dentro de una variación que se extiende de 0.5 hasta 3 m/min.

Durante la deposición, el sustrato en general se proporciona en la forma de una gran hoja de vidrio de 3.2*6 m². Después de la deposición, el sustrato se corta a las mediciones deseadas y se forman los bordes.

Cuando el sustrato está hecho de vidrio, el material de preferencia se somete a un templado por calor destinado a reforzar su resistencia termomecánica. El templado por calor hace posible además mejorar la cristalización de la capa funcional hecha de ITO y alcanzar buenos valores de emisibilidad. Para hacer esto, el sustrato recubierto con la pila se lleva a alta temperatura (típicamente por encima de 600°C, de hecho incluso 700°C en el caso de un sustrato vitrificado de sílice sodocálcico) durante varios minutos y luego se enfría repentinamente, en particular mediante proyección de aire.

La puerta de horno doméstico, de acuerdo con la invención de preferencia comprende al menos dos hojas de vidrio, una hoja interna de vidrio destinada a ser la hoja de vidrio más cercana a la cámara del horno y una hoja externa de vidrio, las hojas de vidrio se

mantendrán unidas y estarán separadas por al menos una banda de aire.

La puerta del horno de acuerdo con la invención de preferencia comprende al menos una hoja de vidrio intermedia ubicada entre la hoja de vidrio interna y la hoja de vidrio externa y separadas entre sí de la última por al menos una banda de aire. La presencia de
5 hojas intermedias hace posible crear bandas adicionales de aire que limitarán adicionalmente la temperatura en la hoja externa de la puerta. En virtud de estas bandas de aire, circularán flujos de aire de enfriamiento entre las hojas de vidrio, contribuyendo al enfriamiento mismo. El flujo de aire se puede forzar, al combinar la puerta con un dispositivo de ventilación que establece un flujo de aire que circula desde el borde inferior de la puerta hacia el borde superior. De
10 preferencia, la puerta del horno comprende una o dos capas intermedias y el flujo de aire puede circular sólo entre la hoja intermedia y la hoja externa y, si es adecuado, entre las hojas intermedias.

La puerta del horno doméstico de acuerdo con la invención de esta forma de preferencia comprende tres o cuatro hojas de vidrio, la segunda y/o la tercera hoja de vidrio,
15 iniciando desde la hoja de vidrio interna destinada a ser la hoja de vidrio más cerca a la cámara del horno, será un material de acuerdo con la invención. Cuando la puerta del horno comprende tres hojas de vidrio, la segunda hoja de vidrio, iniciando desde la hoja de vidrio interna destinada a ser la hoja de vidrio más cerca a la cámara del horno, de preferencia es un material de acuerdo con la invención. Cuando la puerta del horno comprende cuatro hojas de
20 vidrio, la segunda hoja de vidrio y/o la tercera hoja de vidrio, iniciando desde la hoja de vidrio interna destinada a ser la hoja de vidrio más cerca a la cámara del horno, de preferencia es un material de acuerdo con la invención. El material de acuerdo con la invención puede estar recubierto con la pila de baja emisibilidad descrita anteriormente sobre una superficie o en ambas de sus superficies.

Las hojas de vidrio se pueden mantener unidas mediante diversos dispositivos mecánicos. A manera de ejemplo, la hoja de vidrio externa se puede combinar con un marco metálico rectangular unida a su superficie interna (la superficie orientada hacia la cámara del
25 horno) en cuyo marco se aloja la hoja de vidrio interna y, si es adecuado, la o cada hoja de vidrio intermedia. Las hojas de vidrio internas e intermedias, por ejemplo, se pueden insertar en ranuras hechas en el marco. En este caso, la hoja de vidrio externa de preferencia exhibe un área superficial mayor que el área superficial de las otras hojas de la puerta. La hoja de vidrio interna también se puede distorsionar en su periferia, por ejemplo, utilizando un mechero, de tal
30 forma que la periferia producida coincida con una superficie plana paralela a la superficie principal de la hoja de vidrio, esta superficie plana descansa sobre la superficie del marco opuesta a la superficie unida a la hoja de vidrio externa. El aumento del espacio entre las hojas de vidrio que resulta del mismo tiene el efecto de aumentar el flujo de aire.

Para proporcionar el flujo de aire mencionado anteriormente, el marco metálico de preferencia tiene una pluralidad de aberturas longitudinales en los bordes inferior y superior de la puerta.

Las hojas de vidrio internas y externas se mantienen paralelas entre sí, por ejemplo por medio del marco metálico mencionado anteriormente. Las hojas de vidrio intermedias pueden o no estar paralelas a las hojas de vidrio internas y externas.

La hoja de vidrio externa de preferencia está recubierta sobre una porción de su superficie externa (destinada a la superficie del usuario) con una decoración, en particular en la forma de esmalte depositado mediante impresión por pantalla, destinada, por ejemplo, para enmascarar los diversos componentes, para unir las hojas de vidrio y hacer visibles sólo el interior de la cámara del horno. La hoja de vidrio interna también puede estar recubierta con una decoración de esmalte, por ejemplo depositada mediante impresión por pantalla, sobre la superficie que está orientada hacia la hoja externa, en particular sobre su perímetro. En el caso donde la hoja de vidrio interna se temple por calor, la cocción del esmalte se puede llevar a cabo durante la etapa de templando.

El espesor de las hojas de vidrio (en particular de la hoja de vidrio interna) de preferencia está en la variación que se extiende de 2 hasta 5 mm, en particular de 2.5 hasta 4.5 mm. Los espesores de 3 ó 4 mm son particularmente ventajosos en los términos de costo, de peso y de aislamiento térmico de la puerta. El espesor total de la puerta en general está dentro de una variación que se extiende de 6 hasta 50 mm, en particular de 15 hasta 40 mm.

Las hojas de vidrio en general exhiben una superficie de forma rectangular, esto será posible para que las esquinas opcionalmente estén redondeadas.

Los vidriados resistentes al fuego (también conocidos como vidriados de protecciones contra el fuego) de preferencia son de la clase E30 o E60 o EW30 o EW60. Se pueden utilizar igualmente bien tan dentro como fuera, ser vidriados individuales, laminados o múltiples o estar incorporados en separadores de vidrio o también fachadas.

Los siguientes ejemplos y también las figuras 1 y 2 ilustran la invención, sin embargo, sin limitarla.

EJEMPLO 1

La siguiente pila:

Vidrio/SiN_x (2)/SiO₂ (34)/ITO (118)/SiN_x (6)/SiO₂ (65)/TiO₂ (3)

se depositó mediante erosión catódica por magnetrón por AC sobre un sustrato de vidrio claro de sílice sodocálcico con un espesor de 4 mm.

Las figuras entre paréntesis corresponden a los espesores físicos, expresados en nanómetros.

Las capas de óxido de silicio y nitruro de silicio se depositaron utilizando blancos formados de silicio dopado con aluminio (2 a 8% atómico) bajo un plasma de argón con la adición respectivamente de oxígeno y nitrógeno. Las capas de ITO se depositaron utilizando blancos de ITO bajo un plasma de argón.

La capa barrera de SiN_x se depositó bajo una presión de 2.0 µbar.

Los materiales obtenidos se templaron por calor posteriormente en una forma conocida, al calentar el vidrio a aproximadamente 700°C durante unos cuantos minutos antes

de enfriarlos rápidamente utilizando boquillas de aire. La proporción de LA/t es 0.25.

EJEMPLO 2

En este ejemplo, la pila se simplificó, debido a que ya no comprendió una capa
5 de óxido de silicio por encima de la capa barrera hecha de nitruro de silicio.

El espesor de la capa barrera es mayor (10 nm), así como el espesor de la capa de TiO₂ (4 nm). La capa barrera hecha de nitruro de silicio se depositó a una presión de 0,23Pa (2.3 μbar). La proporción de LA/t (después del templado por calor) fue de 0.22.

10 EJEMPLO 1 COMPARATIVO (C1)

En comparación con el Ejemplo 1, esta pila no comprendió una capa barrera al oxígeno hecha de nitruro de silicio. La proporción de LA/t después del templado por calor fue de 0.24.

15 EJEMPLO 2 COMPARATIVO (C2)

En comparación con el Ejemplo 1, la capa barrera de nitruro de silicio se depositó bajo una mayor presión de 0.30Pa (3.0 μbar). La proporción de LA/t después el templado por calor fue de 0.16.

PRUEBA DE ENVEJECIMIENTO

20 Para estudiar su resistencia al envejecimiento, los diversos materiales se colocaron en un horno a una temperatura de 450°C durante períodos de tiempo que pueden variar hasta 2000 horas.

Se midieron las siguientes propiedades:

- la resistividad eléctrica de la capa funcional, denotada p y expresada en
25 μOhms.cm, calculada a partir de la medición de la resistencia de la hoja y a partir del espesor de la capa de ITO, la resistencia de la hoja de la pila para esta porción se medirá en una forma conocida utilizando un dispositivo de medición sin contacto vendido por Nagy Messsysteme GmbH,

- la absorción de luz de la pila, calculada al restar la absorción de luz del
30 sustrato de la absorción de la luz total, la última por su parte se calculará al restar, en el valor de 1, la transmisión de luz y la reflexión de luz dentro del significado del estándar ISO 9050:2003, medida utilizando un espectrofotómetro.

Los resultados obtenidos se resumen en las figuras 1 y 2, el tiempo de prueba (expresado en horas) se indicará sobre la abscisa y el resistividad de la capa funcional
35 (expresada en μOhm.cm) se indicará sobre la ordenada en el caso de la figura 1 y la proporción de LA/t entre la absorción de la luz de la pila y el espesor de la capa funcional (proporción expresada en μm⁻¹) se indicará sobre la ordenada en el caso de la figura 2.

En las dos figuras, los ejemplos comparativos 1 y 2 se denominan respectivamente como "Ej. C1" y "Ej. C2".

40 Estos resultados muestran que, en ausencia de la capa barrera al oxígeno o en

presencia de una capa barrera hecha de nitruro de silicio pero depositada a una presión que no esté de acuerdo con la invención, el material no resistirá el envejecimiento a temperatura alta durante un período de tiempo mayor de 150 h o 200 h, debido a que la resistividad de la capa de ITO aumenta muy rápidamente hasta alcanzar valores muy altos. El aumento en la resistividad está asociado con una disminución marcada en la absorción de luz, lo que demuestra que el mecanismo de oxidación del ITO por el oxígeno del aire está implicado claramente.

Por otro lado, la presencia de una capa barrera depositada de acuerdo con la invención, en presencia o ausencia de una sobre-capa hecha de óxido de silicio, hace posible obtener pilas que sean particularmente estables con respecto a sus propiedades de resistividad y de esta forma de emisibilidad. El grado de oxidación del ITO cambia poco a través del tiempo. Los materiales así obtenidos de esta forma hacen posible conservar sus propiedades térmicas en el contexto de un uso incluso intensivo, por ejemplo como puertas para horno o piezas para chimenea.